

Novi pristup stehiometrijskom računu*

KUI – 10/2006
Prispjelo 5. rujna 2005.
Prihvaćeno 21. listopada 2005.

T. Cvitaš

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvátovac 102a, Zagreb

Predlaže se da se stehiometrijski računi temelje na promjenama mjerenih veličina pojedinih sudionika kemijske reakcije kao što su mase, množine, broj molekula itd. te da se odgovarajuće podesi označivanje: da se promjene veličina označuju operatorom za razliku Δ , kao što je uobičajeno u termodinamici. Umjesto omjera masa, množina ili drugih veličina bolje je pisati omjere promjena tih veličina. Pritom se kao posljedica nužno javljaju i negativne vrijednosti koje se automatski kompenziraju prihvaćenom definicijom stehiometrijskog broja. Sve su te promjene međusobno povezane preko dosega kemijske reakcije i uvodna kemija za studente kemije i srodnih struka ne bi smjela izbjegavati pojam dosega. Ta je veličina, kao "veličina stanja" napredovanja kemijskog procesa, nužna za razumijevanje kemijske termodinamike i kemijske kinetike, ali i u složenijim stehiometrijskim računima ima određene prednosti.

Ključne riječi: *Stehiometrija, veličinski račun, doseg reakcije*

U našem se školskom sustavu kemija uvodi u 7. razredu osnovne škole i već se tada počinju razmatrati prvi kvantitativni odnosi kao što su sastavi uzoraka. Stehiometrijski račun vezan uz kemijske reakcije počinje se učiti u srednjoj školi. Na prvim godinama studija koji uključuju kemiju, a to je povelik broj (prirodoslovni studiji osim geografije, biomedicinski studiji, kemijsko-tehnološki studiji, biotehnički studiji), uči se stehiometrijski račun već dosta detaljnije. Studiji kemije u višim godinama taj račun primjenjuju i po potrebi produbljuju. Kao nastavnik te više razine studija često dolazim u situacije da moram studentima ukazivati na potrebu mijenjanja navika u tim računima jer na višoj razini ranije upotrebljavani oblici više ne zadovoljavaju. U nastojanju da se takvi gubici vremena izbjegnju, razmotrit ćemo ovdje način računanja koji omogućuje sustavno dalje produblivanje potrebno za više razine kemijskog obrazovanja. Cilj je bio zadržati jednoznačno označivanje i iskazivanje kvantitativnih odnosa jednadžbama s fizikalnim veličinama kao što je to uvriježeno u fizici, fizikalnoj kemiji i zapravo u nas^{1,2} i dobrom dijelu Europe već u početnoj kemijskoj literaturi. U tom smislu promjene ne bi trebale biti značajne, iako u odnosu na pristup u većini američke literature,^{3,4} koja se dobrim dijelom rabi u cijelom engleskom govornom području osim same Velike Britanije, i koja često služi kao uzor i početna sveučilišna literatura u nas te razlike mogu biti znatne.

U ovom članku kanim prikazati pristup stehiometrijskom računu temeljen na veličini koja jednoznačno opisuje napredovanje kemijske reakcije na dosegu ili napretku kemijske reakcije. Ta veličina ne ulazi u školsku nastavu kemije pa često niti u nastavu opće kemije na sveučilištima, što nužno dovodi do nelogičnih definicija pojmova koji se temelje upravo na toj veličini kao što su reakcijska entalpija ili

brzina reakcije. Uvođenje dosega za sobom povlači češću pojavu negativnih vrijednosti promjena fizikalnih veličina, možda malo složenije označivanje, ali s druge strane rješava mnoge nedoumice koje se javljaju pri nedosljednom tumačenju simbola fizikalnih veličina. Nadalje taj se pristup nužno mora primjenjivati u kemijskoj termodinamici i kemijskoj kinetici kao što će biti prikazano.

Dosadašnji pristup

U nas se stehiometrijski računi već dugi niz godina temelje na postavljanju omjera množina² koje nas zanimaju i izjednačavanjem toga s omjerom odgovarajućih apsolutnih vrijednosti stehiometrijskih brojeva. Razmotrimo to na jednostavnom primjeru.

Uzmimo da je titrirano 0,4 mola natrijeve lužine sa sumpornom kiselinom i da trebamo izračunati koliko je molova sumporne kiseline potrebno. Takav se zadatak u nas općenito rješava pisanjem jednadžbe kemijske reakcije



i zatim se na temelju jednadžbe reakcije postavlja omjer množina

$$\frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{NaOH})} = \frac{1}{2} \quad (2)$$

i onda izračuna tražena veličina

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} \cdot 0,4 \text{ mol} = 0,2 \text{ mol}$$

Postavimo li pitanje koliki je omjer množina kiseline i lužine u tikvici u točki ekvivalencije, mnogi će bez oklijevanja odgovoriti 1 : 2. No u ekvivalenciji nemamo ni kiseline ni lužine, tako da je omjer 0 : 0. Pa kada je onda taj omjer 1 : 2? Jasno je da ne mislimo na omjer množina u tikvici i bireti,

* Članak je temeljen na predavanju održanom na XIX. hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera, Opatija, 24.–27. travnja 2005.

mislimo na omjer množina izreagiranih tvari, tj. onih kojih više nema. U tom slučaju nije dobro pisati jednadžbom omjer množina jedinki nepostojećih tvari, nego odgovarajuće omjere **promjena** množina. Tako to radimo od samog početka s entalpijama i nema razloga da drugačije postupamo s množinama, masama, koncentracijama, volumenima, tlakovima i sl. koji se mijenjaju tijekom kemijskih reakcija.

U sljedećem ćemo odlomku zato najprije opisati kako se jednoznačno opisuje napredovanje kemijske reakcije, a zatim to povezati s mjerenim promjenama množina pojedinih sudionika reakcije bilo reaktanata ili produkata.

Doseg kemijske reakcije u stehiometriji

Fizikalnu veličinu doseg ili napredak kemijske reakcije uveo je u znanost Th. De Donder⁵, utemeljitelj glasovite belgijske škole kemijske termodinamike. U nastavi fizikalne kemije dugo nije našla mjesto sve dok M. McGlashan⁶ nije unutar Komisije za simbole, terminologiju i jedinice IUPAC-a definirao brzinu reakcije kao promjenu dosega s vremenom. Ako znamo definirati napredovanje, onda je brzina jednostavno promjena tog "prevaljenog puta" s vremenom. Vrlo jasna definicija, koja je ubrzo našla mjesto u udžbenicima fizikalne kemije,⁷ ali ipak iz opravdanih razloga nije prihvaćena u kemijskoj kinetici.

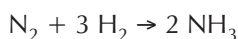
Doseg kemijske reakcije uveden je u nastavu fizikalne kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu još 1970-ih godina u razmatranju promjena termodinamičkih veličina tijekom kemijskih reakcija. Objavili smo i neke članke u to doba kako u svjetskoj^{8,9} tako i u našoj^{10,11} stručnoj literaturi. Današnji udžbenici fizikalne kemije redovito razlikuju reakcijske veličine kao gradijente odgovarajućih termodinamičkih veličina s dosegom reakcije od samih promjena tih veličina. Preporučeni su i odgovarajući simboli Δ_r za gradijent i Δ za razliku.¹²

U udžbenicima opće kemije, međutim, doseg jedva da se spominje iako se govori o kemijskim reakcijama, o pratećim energijskim promjenama i o brzinama reakcija. Smatrajući da je bolje u ranijim fazama poduke uvesti potrebne pojmove za ispravno tumačenje izvedenih složenijih veličina, nego izbjegavati te pojmove i iskrivljeno tumačiti složenija svojstva, napisali smo udžbenik o sustavnom rješavanju računskih zadataka u kemiji koji pokriva gradivo od prvog razreda srednje škole do druge godine studija kemije.¹³ Ovdje želim ukazati na uvedene bitne promjene u pristupu u odnosu na dosadašnji.

Danas doseg, ξ , možemo definirati kao množinu kemijskih pretvorbi,^{9,10} dakle kao broj jediničnih pretvorbi iskazanih kemijskom jednadžbom, N_r , podijeljen Avogadrovom konstantom, L ,

$$\xi = \frac{N_r}{L} \quad (3)$$

Na primjer, jednadžba



prikazuje pretvorbu jedne molekule dušika i tri molekule vodika u dvije molekule amonijaka. Kada se dogodi 6,022

$\times 10^{23}$ takvih pretvorbi, kažemo da je reakcija napredovala za jedan mol, odnosno da je doseg reakcije jedan mol.

U jednoj pretvorbi potrošit će se jedna molekula dušika i tri molekule vodika, a nastat će dvije molekule amonijaka. U molu pretvorbi, odnosno pri doseg od 1 mol tih reakcija, potrošit će se jedan mol molekula vodika i tri mola molekula vodika, a nastat će dva mola molekula amonijaka. Stehiometrijske brojeve u kemijskoj jednadžbi možemo definirati kao kvocijente promjena broja molekula i broja pretvorbi ili, što je isto, kvocijente promjena množina jedinki i promjene dosega. Općenito će za stehiometrijski broj bilo koje tvari B vrijediti

$$\nu_B = \frac{\Delta N_B}{\Delta N_r} = \frac{\Delta n_B}{\Delta \xi} \quad (4)$$

S obzirom da se napredovanjem reakcije broj i množina molekula reaktanata smanjuju, njihov je stehiometrijski broj negativan, dok je za produkte pozitivan.

Za početni doseg obično se uzima da je nula, $\xi_0 = 0$, pa je promjena dosega jednaka samom doseg. Doseg se onda praktički određuje na temelju jednadžbe kao

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}, \quad (5)$$

koja vrijedi za bilo koju tvar koja sudjeluje u reakciji. Za bilo koje dvije tvari možemo onda pisati

$$\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{\Delta n_2}{\nu_2}, \quad (6)$$

što možemo smatrati temeljnom jednadžbom stehiometrije. Malim preuređenjem može se svesti na oblik vrlo sličan jednadžbi, no treba istaknuti bitne razlike: 1. ovdje su navedene promjene množina koje mogu biti pozitivne ili negativne i 2. stehiometrijski brojevi za reaktante su negativni, a za produkte pozitivni. Jednadžba primijenjena na reakciju daje

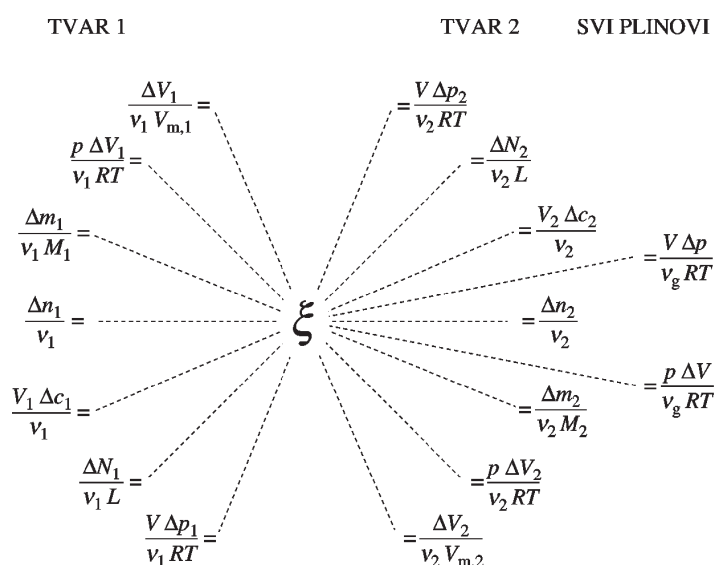
$$\frac{\Delta n(\text{NaOH})}{\nu(\text{NaOH})} = \frac{\Delta n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)},$$

gdje su stehiometrijski brojevi $\nu(\text{NaOH}) = -2$ i $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = -1$ (obje su tvari reaktanti), iz čega slijedi

$$\frac{\Delta n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\nu(\text{NaOH})} = \frac{-1}{-2}$$

Ta se jednadžba razlikuje od jednadžbe samo po složenijem označivanju: ovdje imamo razlike množina Δn , dok smo prije imali same množine. Velika prednost je pak da ta jednadžba vrijedi uvijek: na početku, tijekom cijele reakcije pa tako i na kraju.

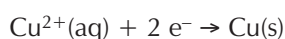
Promjene množina reaktanata ili produkata možemo povezati s promjenama mase, $\Delta n = \Delta m/M$, koncentracije (pri stalnom volumenu), $\Delta n = V\Delta c$, volumena (pri stalnom tlaku za idealni plin), $\Delta n = p\Delta V/RT$, parcijalnog tlaka (pri stalnom volumenu), $\Delta n = V\Delta p/RT$, itd. Takve odnose za dvije tvari možemo prikazati shemom 1 iz koje se jasno vidi središnja uloga u konačnici prikriivenog dosega reakcije.



Shema 1 – Središnja uloga dosega reakcije ξ u stehiometrijskim odnosima. Indeks 1 odnosi se na prvu, a indeks 2 na drugu tvar. Simboli veličina imaju sljedeća značenja: n – množina, v – stehiometrijski broj, m – masa, M – molarna masa, p – tlak, V – volumen, R – plinska konstanta, T – termodinamička temperatura, N – brojnost, L – Avogadrova konstanta, c – koncentracija, v_g – zbroj stehiometrijskih brojeva plinovitih tvari, V_m – molarni volumen. Simboli bez indeksa odnose se na ukupni sustav.

Scheme 1 – The central role of extent of reaction ξ in stoichiometric relations. The subscript 1 denotes the first and the subscript 2 the second substance. The symbols have the following meanings: n – chemical amount, v – stoichiometric number, m – mass, M – molar mass, p – pressure, V – volume, R – gas constant, T – thermodynamic temperature, N – number of entities, L – Avogadro constant, c – concentration, v_g – sum of stoichiometric numbers of gases, V_m – molar volume. Symbols without a subscript refer to the system as a whole.

Elektrokemijske reakcije mogu se razmatrati na jednak način. Na primjer, za reakciju redukcije bakra na katodi elektroliznog članka



možemo pisati

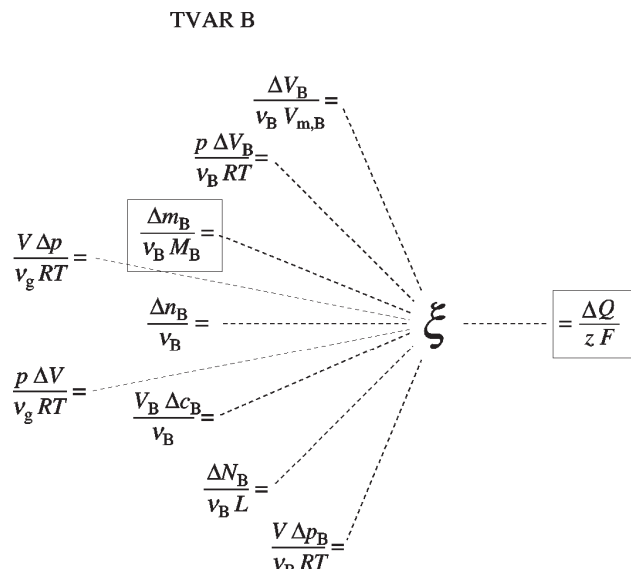
$$\xi = \frac{\Delta n_e}{v_e}$$

Izrazimo li množinu elektrona omjerom proteklog naboja, ΔQ , i Faradayeve konstante, F , dobivamo

$$\xi = \frac{\Delta Q}{zF}, \quad (7)$$

gdje je z apsolutna vrijednost stehiometrijskog broja elektrona u jednadžbi elektrodne reakcije, $z = |v_e|$. Ovdje se obično radi s apsolutnim vrijednostima naboja pa tako i stehiometrijskog broja jer nas smjer električne struje ne zanima.

Uvrstimo li taj izraz za doseg u shemu 1, možemo vidjeti kako je protekli naboj povezan s promjenama veličina bilo kojeg sudionika reakcije B ili s promjenama ukupnog tlaka ili volumena plinova, sve u aproksimaciji idealnog ponašanja, shema 2.



Shema 2 – Protekli naboj povezan je s promjenama različitih veličina sudionika reakcije preko dosega reakcije. Značenje simbola dano je u shemi 1 i uz jednadžbu (7).

Scheme 2 – The electricity passed through the system is related to changes of various quantities via the extent of reaction. The meaning of symbols is given in the caption of Scheme 1 and next to eq. (7).

Izjednačimo li uokvirene izraze u shemi 2, dobivamo suvremeno iskazane Faradayeve zakone elektrolize

$$\Delta m_B = v_B M_B \frac{\Delta Q}{zF}, \quad (8)$$

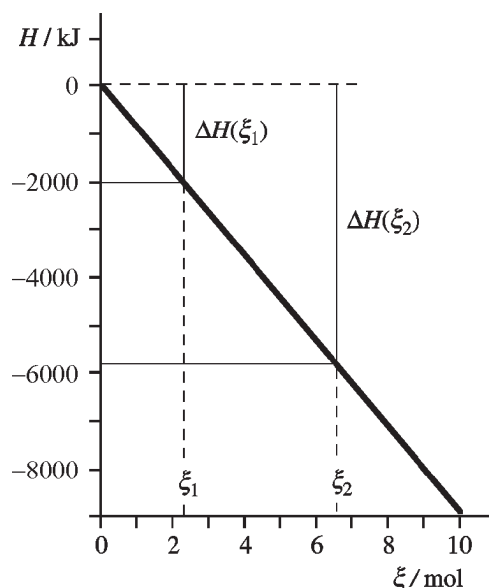
Prema toj jednadžbi vidimo da je masa izlučenog metala B, odnosno promjena mase tog metala (ili elektrode na koju se metal veže) proporcionalna proteklom naboju ΔQ . Također je očito da će se za dani protekli naboj u serijski spojenim člancima mase izlučenih metala odnositi kao molarne mase njihovih ekvivalentnih jedinki. Ekvivalentna je jedinka¹⁴ nekog kationa metala B s nabojnim brojem z_B dio atoma na koji prosječno otpada jedan elementarni naboj, tj. $(1/z_B) B^{zB}$.

U svim dosad izvedenim jednadžbama koje daju stehiometrijske odnose mjerenih veličina sudionika reakcije, tj. izrazima danim u shemama 1 i 2, doseg reakcije se izgubio i nije potreban u samom računu. Nije čudo da je dugi niz godina zaobilažen u nastavi. Međutim, to nije tako u području kemijske termodinamike i kemijske kinetike.

Doseg reakcije u termodinamici

Već sam spomenuo da su doseg reakcije u znanost uveli termodinamičari, što je normalno jer je u području kemijske termodinamike to nužna veličina. Kemijska se termodinamika bavi veličinama stanja kao što su unutrašnja energija, entalpija, entropija, Gibbsova energija i sl. i njihovim promjenama tijekom kemijskih procesa. Doseg je tako veličina stanja napredovanja kemijske reakcije.¹⁵ Svima je jasno da će se pri gorenju plina, npr. metana, više topline osloboditi u velikoj baklji nego u malom plamičku. Ako želimo opisati svojstvo procesa gorenja metana, ne želimo da to bude ovisno o veličini reakcijskog sustava, nego da to bude jezi-

kom termodinamičara rečeno intenzivno svojstvo neovisno o veličini sustava. Takve su veličine gustoća, molarni volumen, tlak i temperatura i mnoge druge.



Slika 1 – Ovisnost entalpije sustava o dosegu reakcije gorenja metana $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Fig. 1 – Dependence of enthalpy on the extent of combustion reaction of methane $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Razmotrimo li neku egzotermnu reakciju, kao što je npr. gorenje metana, znamo da se tijekom reakcije oslobađa toplina i da se zato entalpija sustava tijekom napredovanja reakcije smanjuje. Grafički je to prikazano na slici 1, gdje smo napredovanje reakcije opisali netom opisanom veličinom dosegom. Kako se reakcijske pretvorbe zbivaju, entalpija sustava se smanjuje. Veličina koja je svojstvena tom procesu, tzv. reakcijska entalpija, jest promjena entalpije za određeni doseg podijeljena upravo tim dosegom. U dijagramu $H(\xi)$ to je nagib pravca

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} \quad (9)$$

Promjena entalpije ima kao oblik energije jedinicu joule, doseg ima jedinicu mol pa je SI-jedinica za reakcijsku entalpiju joule po molu, J/mol. Češće se međutim upotrebljava tisuću puta veća jedinica kilojoule po molu. Ovo po molu se ne odnosi na mol nekog reaktanta ili produkta, nego na mol kemijskih pretvorbi kako su iskazane jednadžbom. Vidimo da reakcijska entalpija nije promjena entalpije od reaktanata do produkata reakcije, nego veličina koja čak ima drugu dimenziju od promjene entalpije. Simbol Δ_r u jednadžbi ne predstavlja neku razliku kao Δ , nego razliku podijeljenu s $\Delta \xi$.

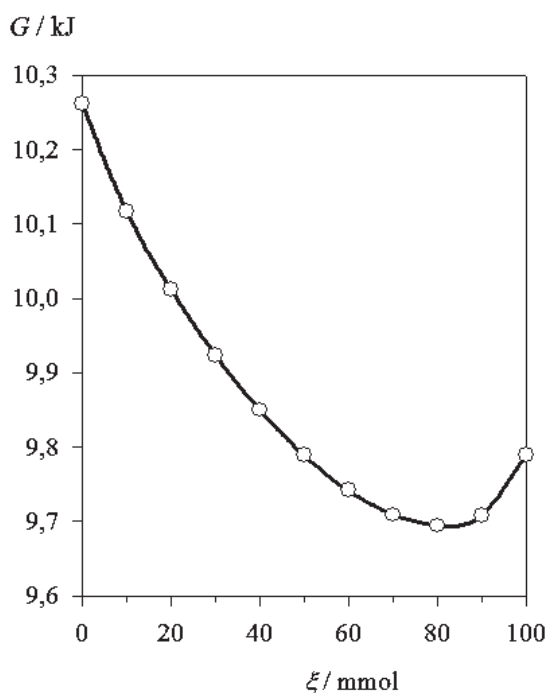
$$\Delta_r = \frac{\Delta}{\Delta \xi} \quad (10)$$

Ne mijenjaju se sve termodinamičke veličine približno linearno s napredovanjem reakcije kao što je to slučaj s entalpijom. Entropija, kojoj doprinosi i miješanje sudionika reakcije, nužno je nelinearna funkcija dosega. Gibbsova funkcija izvedena iz entropije se također mijenja nelinearno s dose-

gom. Za reakciju $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ uz početnu množinu NO_2 $n_0(\text{NO}_2) = 200$ mmol, stalnu temperaturu od 298 K i stalni tlak od 1 bar to je prikazano na slici 2 opet uz pretpostavku idealnog ponašanja plinova. Minimum Gibbsove funkcije odgovara položaju ravnoteže, tj. ravnotežnom dosegu reakcije uz dane uvjete. Reakcijska Gibbsova funkcija je nagib funkcije $G(\xi)$, dakle

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (11)$$

koji se stalno mijenja tijekom reakcije. Na početku je jako negativan, u ravnoteži je nula, a pri maksimalnom dosegu je velik i pozitivan.



Slika 2 – Ovisnost Gibbsove energije o dosegu reakcije $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ uz početnu množinu NO_2 200 mmol, stalnu temperaturu od 298 K i stalni tlak od 1 bar

Fig. 2 – Gibbs energy dependence on extent of reaction for $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ at the initial amount of NO_2 of 200 mmol, constant temperature of 298 K and constant pressure of 1 bar

Definicija reakcijske Gibbsove funkcije sadrži i točniju i općenitiju definiciju reakcijskog gradijenta koji se označuje simbolom Δ_r

$$\Delta_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial}{\partial \xi} \quad (12)$$

Za linearne funkcije to prelazi u spomenuti jednostavniji oblik (10).

Doseg reakcije u kemijskoj kinetici

Elementarna fizika nas uči da je brzina kvocijent prevaljenog puta u nekom vremenskom intervalu i tog vremenskog intervala. Za definiciju brzine potrebno nam je poznavati veličinu *put*. Da opišemo brzinu kemijske reakcije potrebno je znati kako se iskazuje napredovanje reakcije.

Kemijskoj reakciji su relativno bliski radioaktivni procesi. Razmotrimo prvo kako se iskazuje radioaktivnost nekog izvora. Obično se kratko kaže da je to broj raspada u vremenu, a formalnije bi bilo kvocijent broja raspada u nekom vremenskom intervalu i tog vremenskog intervala. Ta je veličina ekstenzivna, što znači da je veća radioaktivnost velikog sustava nego malog. Jedna tona radioaktivnog materijala radioaktivnija je od jednog grama tog istog materijala. U toni se zbiva milijun puta više raspada nego u gramu istog materijala. Da bismo opisali svojstvo radioaktivne tvari, definiramo intenzivnu veličinu, tzv. specifičnu radioaktivnost, tako da ukupnu radioaktivnost uzorka dijelimo s masom uzorka. Specifična radioaktivnost radija-226 je tako veća nego specifična radioaktivnost uranija-238. To su karakteristična svojstva tih nuklida.

Razmotrimo sad kemijske reakcije. Mogli bismo brzinu reakcije definirati potpuno analogno kao radioaktivnost, tj. kao broj kemijskih pretvorbi u vremenu. No kemičari obično ne rade s brojevima molekula, nego s množinama, pa je praktičnije reći da je brzina kemijskog pretvaranja (*rate of conversion*) kvocijent množine pretvorbi, tj. dosega reakcije, u nekom vremenskom intervalu i tog vremenskog intervala

$$\xi = \frac{d\xi}{dt} \quad (13)$$

Ta je veličina, kao i radioaktivnost, ekstenzivna i nije prikladna za opis samog procesa. Za opis procesa potrebna je intenzivna veličina i za procese koji se zbivaju pri stalnom volumenu najpogodnije je brzinu konverzije (13) podijeliti volumenom. Tako se brzina kemijske reakcije (*rate of reaction*), v , definira kao

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (14)$$

Za diferencijal dosega prema (5) slijedi $d\xi = dn_B / \nu_B$, što uvrštavanjem daje **praktičnu definiciju** brzine reakcije

$$v = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}, \quad (15)$$

gdje je $dc_B = dn_B / V$. Ta jednadžba iskazuje brzinu reakcije mjerljivim veličinama kao što su koncentracija nekog sudionika reakcije i vrijeme i obično se taj oblik nalazi u udžbenicima, ponekad doduše bez naznake stehiometrijskog broja. Jednadžba (14) je s druge strane **pojmovna definicija** brzine reakcije jer govori izravno o napredovanju **procesa** s vremenom, dok definicija (15) prikrija da se radi o svojstvu procesa. Ta prikrivenost je sadržana u značenju stehiometrijskog koeficijenta i definiciji (4) iz koje se vidi da on pretvara promjenu broja (ili množine) čestica u promjenu broja reakcijskih događaja (ili dosega).

Uvedemo li novu veličinu dijeljenjem dosega sa stalnim volumenom reakcijskog sustava

$$x = \frac{\xi}{V}, \quad (16)$$

možemo je nazvati koncentracijom (jediničnih) pretvorbi iskazanih jednadžbom reakcije. Ta je veličina jednako povezana s koncentracijom bilo kojeg sudionika reakcije kao što je doseg povezan s množinama (5)

$$\Delta x = \frac{\Delta c_B}{\nu_B} \quad (17)$$

Uvrštavanjem (16) u pojmovnu definiciju brzine reakcije (14) ili (17) u praktičnu definiciju (15) vidimo da je brzina reakcije jednostavno dana diferencijalnim kvocijentom koncentracije pretvorbi po vremenu

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (18)$$

Označimo li, kao što se često radi u kemijskoj kinetici, npr. za elementarnu reakciju $A \rightarrow B$ početnu koncentraciju od A s a , onda će, napreduje li reakcija za ξ , koncentracija A u tom vremenu biti $(a - x)$ pa zakon brzine reakcije prvog reda glasi

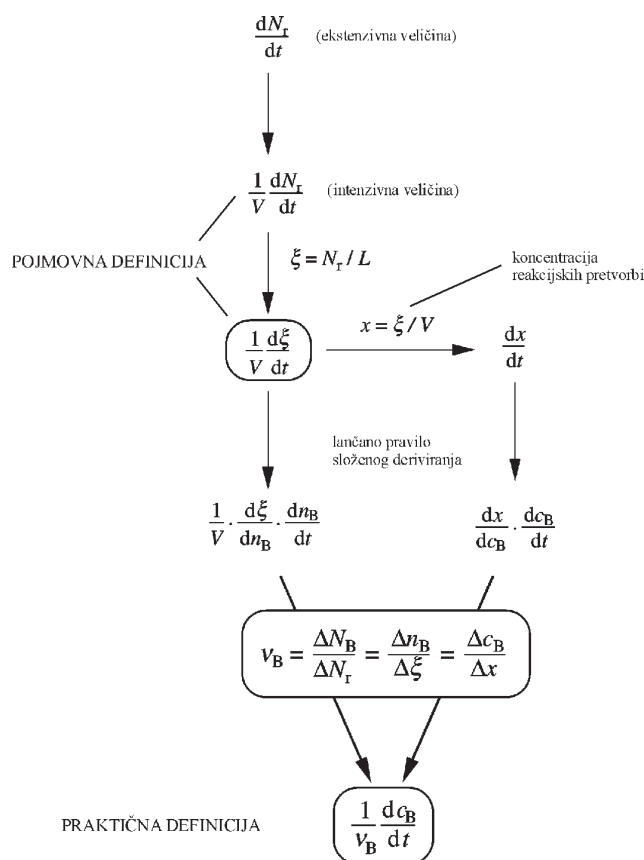
$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

što integriranjem daje poznati oblik za koeficijent brzine reakcije prvog reda

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x} \quad (19)$$

Iako je ta jednadžba većini kemičara dobro poznata, značenje veličine x (16) u njoj obično nije ni opisano.

Povezanost pojmovne i praktične definicije brzine kemijske reakcije i značenje stehiometrijskog koeficijenta prikazano je u shemi 3.¹⁶



Shema 3 – Od pojmovne do praktične definicije brzine reakcije

Scheme 3 – From the conceptual to the practical definition of reaction rate

Zaključak

Cilj mi je bio pokazati da se stehiometrijskim računima može pristupiti drugačije nego što je dosad bilo uobičajeno u našoj nastavi i da pristup putem dosega reakcije ima prednosti, ako daljnja kemijska izobrazba uključuje kemijsku termodinamiku i kemijsku kinetiku.

Pojam dosega reakcije svakako je nužno uključiti u sve početne studije kemije jer je potreban za ispravna tumačenja kemijske termodinamike i kemijske kinetike, a kod složenijih kemijskih računa također je jednostavnije doći do rezultata putem dosega reakcije.

Ako sam slušatelj ili čitatelja potaknuo na razmišljanje o nekim aspektima računanja u kemiji, postigao sam svoj cilj.

Simboli fizikalnih veličina *Symbols of physical quantities*

Veličina Quantity			Jedinica SI SI unit	
Naziv Name	Simbol Symbol	Definicija Definition	Naziv Name	Znak Symbol
brojnost <i>number of entities</i>	N		jedan	1
množina <i>chemical amount</i>	n		mol	mol
masa <i>mass</i>	m		kilogram	kg
vrijeme <i>time</i>	t		sekunda	s
termodinamička temperatura <i>thermodynamic temperature</i>	T		kelvin	K
volumen* <i>volume</i>	V	$V = \int A \, dh$	kubni metar	m ³
doseg, napredak reakcije <i>extent of reaction</i>	ξ	$\xi = N_r / L$	mol	mol
stehiometrijski broj <i>stoichiometric number</i>	ν	$\nu_B = n_B / \xi$	jedan	1
molarna masa <i>molar mass</i>	M	$M_B = m / n_B$	kilogram po molu	kg mol ⁻¹
molarni volumen <i>molar volume</i>	V_m	$V_{m,B} = V / n_B$	kubni metar po molu	m ³ mol ⁻¹
tlak <i>pressure</i>	p	$p = F / A$	pascal (paskal)	Pa
plinska konstanta <i>gas constant</i>	R	$R = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pV_m}{T} \right)$	joule po kelvin-molu (džul po kelvin-molu)	J K ⁻¹ mol ⁻¹
Avogadrova konstanta <i>Avogadro constant</i>	L	$L = N_B / n_B$	recipročni mol	mol ⁻¹
Faradayeva konstanta <i>Faraday constant</i>	F	$F = Q / n_B$	coulomb po molu (kulon po molu)	C mol ⁻¹
(množinska) koncentracija <i>(amount) concentration</i>	c	$c = n / V$	mol po kubnom metru	mol m ⁻³
električni naboj <i>electric charge</i>	Q	$Q = \int I \, dt$	coulomb (kulon)	C
broj izmijenjenih elektrona <i>number of exchanged electrons</i>	z	$z = \nu_e $	jedan	1
entalpija** <i>enthalpy</i>	H	$H = U + pV$	joule (džul)	J
Gibbsova funkcija (energija)*** <i>Gibbs function (energy)</i>	G	$G = H - TS$	joule (džul)	J
brzina konverzije <i>rate of conversion</i>	ξ	$\xi = \frac{d\xi}{dt}$	mol u sekundi	mol s ⁻¹

Veličina Quantity			Jedinica SI SI unit	
Naziv Name	Simbol Symbol	Definicija Definition	Naziv Name	Znak Symbol
brzina reakcije <i>rate of reaction</i>	v	$v = \frac{1}{v_B} \frac{dc_B}{dt}$	mol po kubnom metru i sekundi	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
koncentracija pretvorbi <i>concentration of transformations</i>	x	$x = \xi / V$	mol po kubnom metru	mol m^{-3}
koeficijent brzine reakcije (prvog reda) <i>rate coefficient (first order)</i>	k	$v = k c_B$	kubni metar po molu i sekundi	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

* A je ploščina, h visina; ** U je unutrašnja energija; *** S je entropija

Indeksi – Subscripts

reakcijski <i>reaction</i>	r
općenito jedinka <i>entity in general</i>	B
svi plinovi <i>all gases</i>	g
molarni <i>molar</i>	m

Operatori – Operators

razlika <i>difference</i>	Δ
reakcijski gradijent <i>reaction gradient</i>	Δ_t

Literatura References

1. I. Planinić, N. Kallay, T. Cvitaš, Zbirka zadataka iz kemije, 1. do 9. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1981. – 1995.
2. N. Kallay, T. Cvitaš, Novi pristup računanju u kemiji, 1. i 2. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1980. i 1982.
3. M. S. Silberberg, Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, 3. izd., McGraw-Hill, Boston, 2002.
4. R. Chang, Chemistry, 7. izd., McGraw-Hill Education, Boston, 2001.
5. T. De Donder, Leçons de Thermodynamique et de Chimie-Physique, Gauthiers-Villars, Paris, 1920. (prema ref 15)
6. M. L. McGlashan, Pure Appl. Chem. **21** (1970) 1-38.
7. W. J. Moore, Physical Chemistry, 5. izd., Longman, London 1972, str. 324.
8. T. Cvitaš, N. Kallay, Chem. Brit. **14** (1978) 290, 292.
9. T. Cvitaš, N. Kallay, Educ. Chem. **17** (1980) 166-168.
10. T. Cvitaš, N. Kallay, Kem. Ind. **31** (1982) 591-594.
11. K. Laidler, N. Kallay, Kem. Ind. **37** (1988) 183-186.
12. I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 2. izd., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.
13. T. Cvitaš, I. Planinić, N. Kallay, Rješavanje računskih zadataka u kemiji, I i II dio, Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, u tisku.
14. T. Cvitaš, I. M. Mills, Chem. Int. **16** (1994) 123-124.
15. D. Kondepudi, I. Prigogine, Modern Thermodynamics, Wiley, New York, 1998.
16. T. Cvitaš, J. Chem. Educ. **76** (1999) 1574-1577.

SUMMARY

A New Approach to Stoichiometric Problem Solving*T. Cvitaš*

It is proposed that stoichiometric problem solving be based on changes of measured physical quantities such as masses, chemical amounts, numbers of molecules, etc. of reactants or products and that the notation be adjusted accordingly: the changes should be denoted by the difference operator Δ as is usual in the field of thermodynamics. Instead of using ratios of masses, amounts, etc. it is better to use ratios of changes in the corresponding quantities. This leads to the appearance of negative values which are automatically compensated by the accepted definition of stoichiometric numbers. All these changes are mutually related via the extent of reaction and introductory chemistry courses for chemists and related fields should not avoid the concept of extent of reaction. This quantity is, as a "quantity of state" of advancement of the chemical process, essential for the understanding of chemical thermodynamics and chemical kinetics, but it also shows certain advantages in solving more complicated stoichiometric problems.

*Department of Chemistry,
Faculty of Science, University of Zagreb
Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia
E-mail: cvitas@chem.pmf.hr*

*Received September 5, 2005
Accepted October 21, 2005*